

09/976, 296



XP-002193205

AN - 1990-018591 [25]

AP - JP19880127738 19880525

CPY - MATU

DC - G06 L03 M13 T03 V02 W04

FS - CPI;EPI

IC - C01G49/00 ; C23C16/40 ; G11B11/10 ; H01F41/22

MC - G02-A05B G06-C06 G06-D07 G06-E04 G06-F04 L03-B05F M13-G

- T03-D01 V02-H02 W04-D01A

PA - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

PN JP1298029 A 19891201 DW199003 008pp

PR - JP19880127738 19880525

XA - C1990-008028

XIC - C01G-049/00 ; C23C-016/40 ; G11B-011/10 ; H01F-041/22

XP - N1990-014215

AB - J01298029 The mixed vapour of iron cpd. (1), cobalt cpd. (2), and/or the vapour of the cpd. (3) of the following elements i.e. Cr, Al, Mn, Zn, or Rh, are mixed with oxygen gas and made to decompose in the high density reduced press. plasma (4), and membrane of spinel type iron oxide contg. cobalt is made to form on the base plate by chemical evaporation. (4) comprises high density plasma or high density oxygen plasma generated by electron cyclotron resonance.

- The iron alloy or iron cpd. contg. cobalt is sputtered on the base plate using alloy or cpd. contg. iron, alloy or cpd. contg. cobalt, and/or alloy or cpd. contg. other elements except iron and cobalt as targets. At the same time the base plate is irradiated with high density plasma generated by electron cyclotron resonance, and the spinel type iron oxide membrane contg. cobalt is made to form the base plate.

- USE/ADVANTAGE - Available for manufacturing photomagnetic high density recording medium that can be reduced with non-contact method. This method utilizes the activity of high density plasma, and is able to mfr. spinel type iron oxide membrane contg. cobalt in which (100) plane of crystals are oriented, and the crystals are made to grow perpendicular to base plate.

AW - PHOTOMAGNETIC

AKW - PHOTOMAGNETIC

IW - PHOTO MAGNETIC RECORD MEDIUM MANUFACTURE DECOMPOSE MIX VAPOUR IRON COMPOUND COBALT COMPOUND FORM SPINEL TYPE OXIDE BASE PLATE

IKW - PHOTO MAGNETIC RECORD MEDIUM MANUFACTURE DECOMPOSE MIX VAPOUR IRON COMPOUND COBALT COMPOUND FORM SPINEL TYPE OXIDE BASE PLATE

NC - 001

OPD - 1988-05-25

ORD - 1989-12-01

PAW - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

TI - Photo-magnetic recording medium mfr. - by decomposition of mixed vapour of iron cpd. and cobalt cpd. to form spinel type oxide of base plate

PAT-NO: JP401298029A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01298029 A

TITLE: PRODUCTION OF MAGNETO-OPTICAL
RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: December 1, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJII, AKIYUKI

TORII, HIDEO

AOKI, MASAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63127738

APPL-DATE: May 25, 1988

INT-CL (IPC): C01G049/00, C23C016/40 , C23C016/50 ,
G11B011/10 , H01F041/22

US-CL-CURRENT: 252/62.56, 423/594

ABSTRACT:

PURPOSE: To perform high-density and non-contact recording by decomposing an iron compd., a Co compd., and O<SB>2</SB> in highly densified reduced-pressure plasma, and then chemically vapor-depositing the decomposition product on an objective substrate.

CONSTITUTION: The iron compd. [e.g., Fe(C<SB>5</SB>H<SB>7</SB>O<SB>2</SB>)<SB>3</SB>], Co compd. [e.g.,

$\text{Co}(\text{C}_{5}\text{H}_{7}\text{O}_{2})_{3}$, and compd. contg. an element other than the above-mentioned elements [e.g., $\text{Cr}(\text{C}_{5}\text{H}_{7}\text{O}_{2})_{3}$] are respectively charged in vaporizers 7-9, and heated. The vapors are entrained by the carrier gas introduced from a cylinder 10, and introduced into a reaction chamber 1 depressurized by an evacuating system 3. Meanwhile, O_{2} is introduced into the chamber 1 from a cylinder 11. A magnetic field is impressed on an electromagnet 5 from a high-frequency power source 6 to produce high-density and reduced-pressure plasma, and spinel oxide contg. Co oriented toward (100) is formed by decomposing. The iron oxide is chemically vapor-deposited on a substrate 4 heated by a heater 12.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-298029

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月1日

C 01 G 49/00

E-7202-4G

C 23 C 16/40

8722-4K

G 11 B 16/50

8722-4K

H 01 F 41/22

A-7426-5D

7354-5E 審査請求 未請求 請求項の数 10 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光磁気記録媒体の製造方法

⑮ 特 願 昭63-127738

⑯ 出 願 昭63(1988)5月25日

⑰ 発 明 者 藤 井 映 志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 鳥 井 秀 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 青 木 正 樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

光磁気記録媒体の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 鉄を含む化合物とコバルトを含む化合物の混合蒸気と酸素、または前記混合蒸気にさらに鉄およびコバルト以外の元素を含む化合物の蒸気を加えた混合蒸気と酸素を、磁場を印加することにより高密度化した減圧プラズマ中で分解させ、対象基板上にコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜を化学蒸着することを特徴とする光磁気記録媒体の製造方法。

(2) 電子サイクロトロン共鳴を用いて発生させた高密度酸素プラズマを利用して、鉄を含む化合物とコバルトを含む化合物の混合蒸気または前記混合蒸気にさらに鉄およびコバルト以外の元素を含む化合物の蒸気を加えた混合蒸気を分解させ、対象基板上にコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜を化学蒸着することを特徴とする光磁気記録媒体の製造方法。

(3) 電子サイクロトロン共鳴を用いて発生させた高密度プラズマを利用して、鉄を含む化合物とコバルトを含む化合物の混合蒸気と酸素あるいは前記混合蒸気にさらに鉄およびコバルト以外の元素を含む化合物の蒸気を加えた混合蒸気と酸素を分解させ、対象基板上にコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜を化学蒸着することを特徴とする光磁気記録媒体の製造方法。

(4) 鉄を含む金属又は化合物とコバルトを含む金属又は化合物のターゲット、あるいは前記ターゲット以外にさらに鉄およびコバルト以外の元素を含む金属又は化合物のターゲットを用いて、対象基板上にコバルトを含む鉄合金あるいは鉄化合物をスパッタリングしながら、電子サイクロトロン共鳴を用いて発生させた高密度酸素プラズマを対象基板に照射して、コバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜を形成することを特徴とする光磁気記録媒体の製造方法。

(5) 鉄を含む化合物が、 β -ジケトン系金属錯体またはビスシクロペンタジエニル錯体、また

- は金属アルコキシド、または鉄カルボニルであることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の光磁気記録媒体の製造方法。
- (6) コバルトを含む化合物が、 β -ジケトン系金属錯体、またはビスシクロペンタジエニル錯体、または金属アルコキシド、であることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の光磁気記録媒体の製造方法。
- (7) 鉄およびコバルト以外の元素がクロム、亜鉛、アルミニウム、マンガシ、ロジウムであることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の光磁気記録媒体の製造方法。
- (8) 鉄およびコバルト以外の元素を含む化合物が、 β -ジケトン系金属錯体、またはビスシクロペンタジエニル錯体、または金属アルコキシドであることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)、(7)のいずれかに記載の光磁気記録媒体の製造方法。
- (9) プラズマを維持するときの圧力が 1.0×10^{-2} ~ 1.0 Torrであることを特徴とする請求項(1)記載の光磁気記録媒体の製造方法。

で高密度記録を可能にするといった磁気ディスクにない大きな特長をもっている。しかし、光ディスクメモリーは、磁気ディスクのように書き換え機能がないといった欠点もある。

書き換え可能だが高密度化に限界があり、接触に近い状態にある磁気ディスクと高密度化が可能で非接触方式ではあるが書き換え機能がない光ディスクの利点を兼ね備えた記録方式が光磁気記録である。つまり光磁気ディスクメモリーは、高密度化、書き換え可能な非接触記録方式なのである。

光磁気記録媒体として、代表的なものに希土類金属(Cd, Tb, Dy他)と遷移金属(Fe, Co, Ni)とのアモルファス合金膜(RE-TM膜)がある。RE-TM膜は、スパッタ法や真空蒸着法などで大面積なものが低温で作製でき、また、大きな垂直磁気異方性をもたせることができ、現在すでに実用化直前まできている。

しかし、上記RE-TM膜は、化学的、熱的に不安定であり、さらに磁気光学効果(この場合カー回転角 θ_k)が小さい(θ_k が $0.3 \sim 0.4$ deg

- 00 プラズマを維持するときの圧力が 1.0×10^{-2} ~ 1.0×10^2 Torrであることを特徴とする請求項(2)、(3)、(4)のいずれかに記載の光磁気記録媒体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高密度、非接触記録を可能とする光磁気記録媒体の製造方法に関するものである。

従来の技術

現在既に実用化され一般的に普及しているディスクメモリーは、磁気ディスクである。これは、記録、再生、消去が可能であるためさまざまな分野で利用されている。しかし磁気ヘッドと記録媒体とが接触に近い状態にあるため損傷に対する信頼性に欠け、さらに今後ますます多くなって行くと考えられる情報量を、よりコンパクトに蓄えるには、磁気記録方式には限界がある。そこで高密度記録が可能な方式によるメモリー装置の開発が急がれている。

最近急速に発展してきた光ディスクは、非接触

程度)といった欠点がある。これらの欠点に対してはかなり検討されてはいるが、光磁気記録媒体として十分な諸特性にはいまだ致ってはいないのが現状である。

上記RE-TM膜に比べ、酸化物系材料は、その熱的、化学的安定性と大きな磁気光学効果をもつ材料として以前から研究されていた。その材料として、ビスマス置換ガーネット膜、コバルトを含むスピネル型酸化鉄膜などがある。

ところがこれらの材料は過去LPE法やCVD法によって単結晶基板上にしか得られなかったため、高コスト、基板の種類が限定されていた、などの大きな障害があった。

最近、ビスマス置換ガーネット膜がスパッタ法によりガラス基板上に得られるようになったが、スパッタ堆積後に高温で熱処理(約500℃以上)しなくてはならない。また、コバルトを含むスピネル型酸化鉄のスパッタ膜にも同様のことが言える。

しかし、コバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜

は、フェライト・メッキ法により90℃以下の水溶液中で直接得られており、プラスチックなど耐熱性のない安価な基板にも成膜が可能となってきた。

発明が解決しようとする課題

90℃以下の低温で作製できるコバルトを含むスピネル型酸化鉄のフェライト・メッキ膜において(100)面に配向した膜が得られないため垂直磁化膜とならない。また上述したように、スパッタ法によればビスマス置換ガーネット膜やコバルトを含むスピネル型酸化鉄膜の垂直磁化膜が得られるのであるが、スパッタ後に高温での熱処理が必要であるため下地基板に制限を受ける。

本発明は上記問題点に鑑み、光磁気記録媒体として、(100)面に配向したコバルトを含むスピネル型酸化鉄垂直磁化膜を、80℃以下の低温で比較的簡単に製造する方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明は、光磁気記

する。

第1図は本発明の一実施例におけるマグネトロンプラズマCVD装置の概略図を示すものである。図において1は反応チャンバー、2は電極、3は反応チャンバー内を低圧に保つための排気系で、4は下地基板、5は磁場印加用の電磁石、6は高周波電源(13.56MHz)、7、8、9は原料の入った気化器で、10はキャリアガスボンベ(N_2)、11は反応ガスボンベ(O_2)、12は基板加熱ヒーターである。

気化器7に鉄(Ⅲ)アセチルアセトナト($Fe(C_5H_7O_2)_3$)、8にコバルト(Ⅲ)アセチルアセトナト($Co(C_5H_7O_2)_3$)、9にクロム(Ⅲ)アセチルアセトナト($Cr(C_5H_7O_2)_3$)を入れ、それぞれ130℃、110℃、110℃に加熱し、その蒸気を窒素キャリア(流量2SCCM)とともに排気系3により減圧された反応チャンバー1内に導入する。同時に反応ガスである酸素(5SCCM)も導入し、電磁石5より磁場(540G)を印加

録媒体の製造方法に、磁場により高密度化したマグネトロンプラズマCVD法、ECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマCVD法、ECRプラズマスパッタ法を用いることにより、高密度プラズマの活性さを利用して、80℃以下の低温で(100)に配向したコバルトを含むスピネル型酸化鉄の光磁気記録媒体を比較的簡単に成膜するという構造を備えたものである。

作用

本発明は上記した構成の製造方法であるので、成膜時の条件を選んでやることにより、直接光磁気記録媒体である(100)に配向したコバルトを含むスピネル型酸化鉄の垂直磁化膜を、比較的容易に、耐熱性に乏しい安価な基板に80℃以下の低温で製造する方法を提供するものである。

実施例

(実施例1)

以下本発明の一実施例のマグネトロンプラズマCVD法によるコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜の製造方法について図面を参照しながら説明

してプラズマを発生(電力0.1W/cm²)させ、20分間減圧下(1.0×10^{-2} Torr)で反応を行ない、70℃に加熱したガラス基板上に成膜した。得られた膜を解析すると、組成が $CoCrFeO_4$ でスピネル型の結晶構造をしており、(100)面に配向していた。VSMにより磁気特性を測定した結果垂直方向の $H_c = 2.4$ KOe, $M_s = 180$ emu/cc, 角形比0.95であった。またSEMにより膜構造を観察するとコラム径400Å、膜厚8000Åであり、さらにファラデー回転角を測定したところ波長780nm(LD)で 3.2×10^{-4} deg/cmであった。

次に、上記成膜条件で下地基板に3.5インチ径ポリカーボネート光磁気ディスク基板を用いて $CoCrFeO_4$ 膜を堆積させた後 $CoCrFeO_4$ 膜上に反射膜(Cr:100nm)をスパッタで作製し、ディスク構造として、記録光源にLDを用い記録パワー5mW、再生パワー2mW、記録周波数0.5MHz、線速度2.5m/sにおいて記録再生を行なった結果C/N値は51dBであった。

以下同様にして、他の金属化合物を用いた場合についての結果を上記結果と合わせて第1表に示す。

(以下余白)

第1表

| 試料 番号 | 出 発 原 料 | | | C/N (at) |
|----------|---|---|---|-------------|
| | 試料 7 | 試料 8 | 試料 9 | |
| 1 | Fe (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | Co (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | Cr (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | 51 |
| 2 | " | " | Al (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | 45 |
| 3 | " | Co (C ₅ H ₅) ₃ | Mn (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | 50 |
| 4 | Fe (C ₅ H ₅) | " | Rh (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | 48 |
| 5 | " | Co (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | Zn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ | 50 |
| 6 | Fe (OC ₂ H ₅) ₃ | " | — | 46 |
| 7 | Fe (CO) ₅ | " | Cr (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | 47 |

| 試料 番号 | 膜 組 成 | フッラデー回転角 (deg/cm) | C/N (at) |
|----------|--|----------------------|-------------|
| | | | |
| 1 | CoCrFeO ₄ | 3.2×10 ⁴ | 51 |
| 2 | CoAl _{0.3} Fe _{1.3} O ₄ | 2.9×10 ⁴ | 45 |
| 3 | CoMnFeO ₄ | 3.0×10 ⁴ | 50 |
| 4 | CoRh _{0.7} Fe _{1.3} O ₄ | 2.6×10 ⁴ | 48 |
| 5 | CoZn _{0.3} Fe _{1.3} O ₄ | 2.7×10 ⁴ | 50 |
| 6 | CoFe ₂ O ₄ | 3.8×10 ⁴ | 46 |
| 7 | CoCrFeO ₄ | 3.3×10 ⁴ | 47 |

下地基板としてガラス、ポリカーボネート以外にSi(111)、Si(100)、サファイヤR面、サファイヤC面、ポリイミドを用いて成膜した場合についても(100)に配向したコバルトを含む酸化鉄薄膜が生成した。つまり、(100)配向性は下地基板の影響を受けなかった。

また、プラズマ中に磁場を印加することにより印加しない場合と比べて、低プラズマ電力で高速堆積も可能となると言った利点もある。

なお、特許請求の範囲において、プラズマを維持する時の圧力が $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0$ Torrとしたのは、 1.0 Torr以上だと化学蒸着の際プラズマが有効に効かないため低温でコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜が得られないためである。また 1.0×10^{-6} Torr以下だと成膜速度が非常に遅くなってしまふからである。

(実施例2)

以下本発明の一実施例のECRプラズマCVD法によるコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜の

製造方法について図面を参照しながら説明する。

第2図はECRプラズマCVD装置の概略図を示している。図において21はECRの高密度プラズマを発生させるためのプラズマ室、22は電子サイクロトロン共振に必要な磁場を供給する電磁石であり、23は反応室、24はマイクロ波(2.45 GHz)導入口、25はプラズマ源となるガス(酸素)の導入口、26は下地基板、27は基板ホルダーで冷却水により常に基板を一定温度に保てるようになっている。28、29、30は原料の入った気化器で、31はキャリアガス(N₂)導入口である。32は反応室を強制排気するためのポンプ(油回転ポンプおよびターボ分子ポンプ)につながっている排気口である。

まずプラズマ室21および反応室13内を 1.0×10^{-6} Torrまで減圧して吸着ガス等を除去する。次にプラズマ室21に導入口25からプラズマ源となる酸素(流量20 SCCM)を導入し、導入口24より2.45 GHzのマイクロ波を400 W印加して、電磁石により磁界強度を875 Gauss

スとすることによりECRプラズマを発生させる。その際、電磁石22による発散磁界により、発生したプラズマはプラズマ室21より反応室23に引き出される。また、気化器28、29、30にそれぞれ、鉄アセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、クロムアセチルアセトナトを入れておき、130℃、110℃、110℃に加熱し、その蒸気を窒素キャリア（流量それぞれ2SCCM）とともに反応室23内に導入する。導入された蒸気を反応室21内より引き出された活性なプラズマに触れさせることにより、30分間反応を行ない、ガラス基板16上に成膜した。

なお成膜時の基板温度は40℃で一定であった。また成膜時の真空度は 1.0×10^{-4} Torrであった。

得られた膜を解析した結果、膜組成 $\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ で(100)面に配向したスピネル型の結晶構造をしており、コラム径320Å、膜厚は5000Åであった。またファラデー回転角は、780nmの波長において

3.5×10^4 deg/cmであり、垂直方向の $H_c = 2.2 \text{ KOe}$ 、 $M_s = 160 \text{ emu/cc}$ 、角形比0.97であった。

次に、マグネトロンプラズマCVD法での生成膜（実施例1）と同様に、光磁気特性を調べたところC/N値は52dBであった。

以下同様にして他の金属化合物を用いた場合についての結果を上記結果と合わせて第2表に示す。

（以下 余 白）

第 2 表

| 試料 番号 | 出 発 原 料 | | | 膜 組 成 | ファラデー回転角 (deg/cm) | C/N (dB) |
|----------|---|---|---|--|----------------------|-------------|
| | 気化器28 | 気化器29 | 気化器30 | | | |
| 11 | $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ | 3.5×10^4 | 52 |
| 12 | “ | “ | “ | CoFe_2O_4 | 3.7×10^4 | 50 |
| 13 | “ | “ | “ | CoMnFeO_4 | 3.2×10^4 | 48 |
| 14 | $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ | $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ | $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{CoRh}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ | 3.0×10^4 | 51 |
| 15 | “ | “ | $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | CoZnFeO_4 | 3.1×10^4 | 49 |
| 16 | $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ | 3.2×10^4 | 50 |
| 17 | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | “ | $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | CoCrFeO_4 | 3.6×10^4 | 50 |

（実施例3）

以下本発明の一実施例のECRプラズマCVD法によるコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜の製造方法について図面を参照しながら説明する。

第2図において、実施例2ではキャリアガスとして窒素を用いプラズマ源となるガスとして酸素を用いたが、今回は、キャリアガスに反応ガスである酸素を用い、流量を気化器28、29、30に対してそれぞれ同様に4SCCMとし、プラズマ源として窒素を用いて（流量20SCCM）導入口25から導入し、他は実施例2の場合と同様に成膜した。

生成膜の光磁気特性を第3表に示す。

（以下 余 白）

第 3 表

| 試料 番号 | 出 発 原 料 | | |
|----------|---|---|---|
| | 酸化器 2 8 | 酸化器 2 9 | 酸化器 3 0 |
| 21 | $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ |
| 22 | " | " | " |
| 23 | " | " | $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ |
| 24 | $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ | $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ | $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ |
| 25 | " | " | $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ |
| 26 | $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ | $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ |
| 27 | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | " | $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ |
| 試料 番号 | 膜 組 成 | | C/N (dB) |
| | ファラデー回転角 (deg/cm) | | |
| 21 | CoCrFeO_4 | | 50 |
| 22 | CoFe_2O_4 | | 48 |
| 23 | CoMnFeO_4 | | 45 |
| 24 | CoRhFeO_4 | | 50 |
| 25 | CoZnFeO_4 | | 51 |
| 26 | CoAlFeO_4 | | 49 |
| 27 | CoCrFeO_4 | | 47 |

1.0×10^{-4} Torr.まで減圧して吸着ガス等を除去する。次にプラズマ室41に導入口45からプラズマ源となるアルゴン(流量20 SCCM)および酸素(流量5 SCCM)を導入し、導入口44より2.45 GHzのマイクロ波を600 W印加して、電磁石により磁界強度を875 GaussとすることによってECRプラズマを発生させ、電磁石42による発散磁界により反応室43に引き出される。ターゲット47として鉄、コバルト、クロムを用意しておき、スパッタ電源に400 W印加することによりスパッタし、導入口51より導入した酸素とともにECR特有の基板上的イオン衝撃効果により下地基板48上にコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜を30分間成膜した。なお、成膜時の真空度は 2.5×10^{-4} Torrであった。また基板温度は、成膜の間60℃で一定であった。

得られた膜を解析した結果、膜組成 CoCrFeO_4 で、(100)面に配向したスピネル型の結晶構造をしており、柱状構造をして

なお、プラズマ源となるガスを酸素以外のガス(例えばアルゴン、 NH_3)等に変化させた場合も同様に良い光磁気特性を示すコバルトを含むスピネル型酸化鉄膜が得られた。

(実施例4)

以下本発明の一実施例のECRプラズマスパッタ法によるコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜の製造方法について図面を参照しながら説明する。

第3図はECRプラズマスパッタリング装置の概略図を示している。図において41は高密度プラズマを発生させるためのプラズマ室、42は電子サイクロトロン共鳴に必要な磁場を供給する電磁石であり、43は反応室、44はマイクロ波(2.45 GHz)導入口、45はプラズマ源となるガス、46はスパッタ電源、47はターゲット、48は下地基板、49は基板ホルダー、50は反応室を強制排気するためのポンプ(油回転ポンプおよびターボ分子ポンプ)につながつている排気口である。また51は、酸素導入口である。

まずプラズマ室41および反応室43内を

いた。コラム径は370 μ m、膜厚は7500 \AA であった。またファラデー回転角は、780 nmの波長において 3.3×10^4 deg/cmであり、垂直方向の $H_c = 2.4 \text{ KOe}$ 、 $M_s = 172 \text{ emu/cc}$ 、角形比0.98であった。

次に、実施例1、2、3と同様に、光磁気特性を調べたところC/N値は50 dBであった。

以下同様にして、他のターゲットを用いた場合についての結果の一例を上記結果と合わせて第4表に示す。

(以下 余 白)

第 4 表

| 試料 番号 | ターゲット | ターゲット | ターゲット |
|----------|-------|-------|-------|
| 41 | Fe | Co | Cr |
| 42 | Fe | Co | Mn |
| 43 | Fe | Co | Rh |
| 44 | Fe | Co | Zn |
| 45 | Fe | Co | Al |
| 46 | Fe | Co | — |

| 試料 番号 | 膜組成 | フラーデール回転角 (deg/cm) | C/N (dB) |
|----------|----------------------------------|-----------------------|-------------|
| 41 | CoCrFeO ₄ | 3.3×10 ⁴ | 50 |
| 42 | CoMnFeO ₄ | 3.0×10 ⁴ | 49 |
| 43 | CoRhFeO ₄ | 3.1×10 ⁴ | 48 |
| 44 | CoZnFeO ₄ | 3.3×10 ⁴ | 50 |
| 45 | CoAlFeO ₄ | 3.2×10 ⁴ | 47 |
| 46 | CoFe ₂ O ₄ | 3.9×10 ⁴ | 48 |

なお、ターゲットに鉄やコバルトを含む化合物を用いたり、プラズマ源のガスとして、上記ガス以外のものを用いた場合についても、他の条件を選んでやることにより、表4に示した程度の光磁気特性を示す生成膜が得られた。

また、特許請求の範囲請求項(2)、(3)、(4)において、プラズマを維持する時の圧力を $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ Torr としたのは、 1×10^{-4} 以下だと反応生成物の成膜速度が遅く実用上問題があるためであり、 1×10^{-2} Torr 以上だとプラズマが有効に効かないためである。

表1、表2、表3、表4より、光磁気記録媒体の製造方法として、マグネトロンプラズマCVD法およびECRプラズマCVD法およびECRプラズマスパッタ法が非常に有効な方法であることがわかる。これは、上記製造方法で成膜を行なった場合生成膜が下地基板に対して垂直方向に(100)に配向した柱状構造を有し、かつ低温で成膜することからそのコラム径が300～450 Å程度と小さいことにより、媒体ノイズが

低減しているからである。

発明の効果

以上述べてきたように本発明は、高密度プラズマの活性さを利用した成膜方法であるため、80℃以下の低温で直接(100)面に配向した下地基板に対して垂直方向に柱状成長したコバルトを含むスピネル型酸化鉄薄膜を合成できる製造方法であり、光磁気記録の分野においてきわめて有益な発明である。

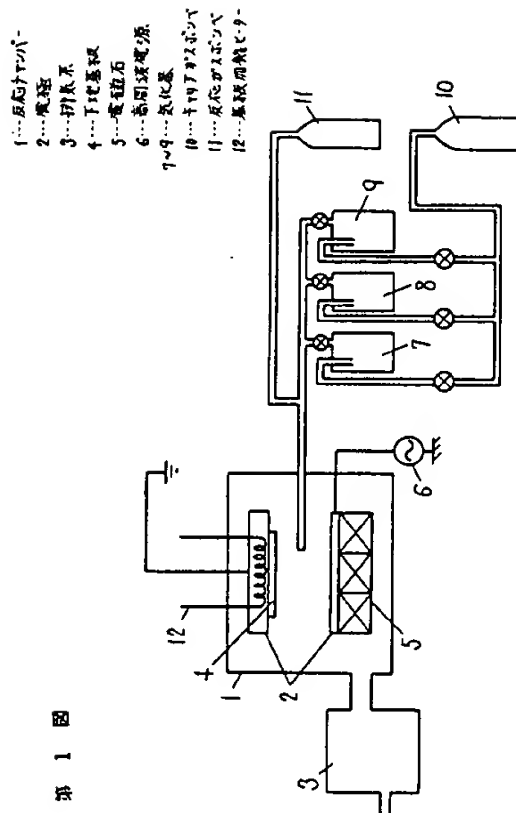
4、図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例におけるマグネトロンプラズマCVD装置の概略図、第2図は本発明の一実施例におけるECRプラズマCVD装置の概略図、第3図は本発明の一実施例におけるECRプラズマスパッタリング装置の概略図である。

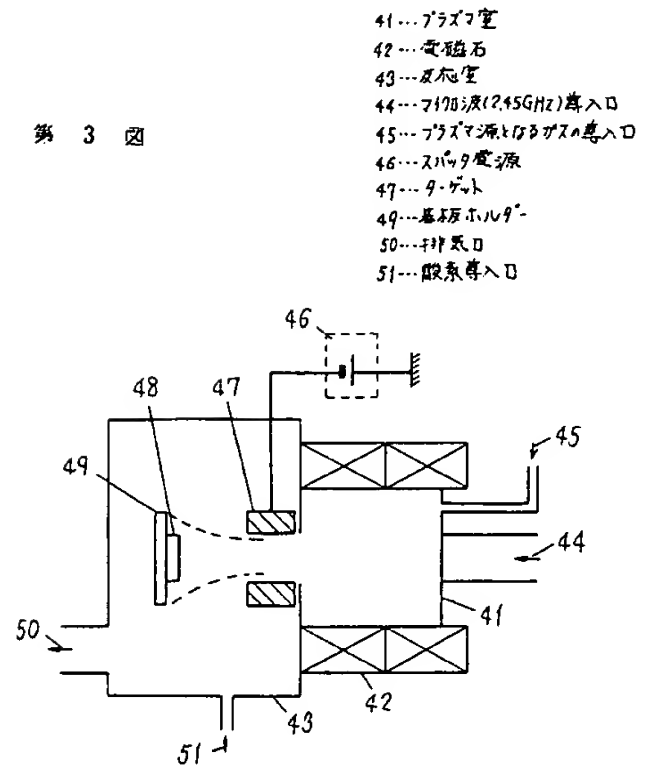
1……反応チャンバー、2……電極、3……排気系、4……下地基板、5……電磁石、6……高周波電源、7、8、9……気化器、10……キャリアガスポンプ、11……反応ガスポンプ、12

……基板加熱ヒーター、21……プラズマ室、22……電磁石、23……反応室、24……マイクロ波(2.45 GHz)導入口、25……プラズマ源となるガスの導入口、26……下地基板、27……基板ホルダー、28、29、30……気化器、31……キャリアガス導入口、32……排気口、41……プラズマ室、42……電磁石、43……反応室、44……マイクロ波(2.45 GHz)導入口、45……プラズマ源となるガスの導入口、46……スパッタ電源、47……ターゲット、48……下地基板、49……基板ホルダー、50……排気口、51……酸素導入口。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名



第 3 図



第 2 図

